

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334007

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 1/14

(21)Application number : 03-133551

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 09.05.1991

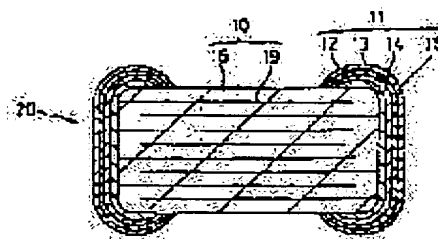
(72)Inventor : YOSHIMOTO KOICHIRO

(54) CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic capacitor which has a solder heat resistance and solder wettability and is excellent in various kinds of characteristics and high in reliability, because no crack is formed in its dielectric body even when the capacitor is subjected to a thermal or mechanical shock.

CONSTITUTION: This ceramic capacitor is constituted of a ceramic base body 10 and an external electrode 11 containing a baked electrode layer 12 which is formed on the external surface of the body 10 and is composed of a metal and inorganic binder. An alloy layer 13 which is composed principally of Pb and contains at least one of Sn, Ag, and In, Ni-plated layer 14, and Sn- or Sn/Pb-plated layer 15 are successively formed in this order on the surface of the baked electrode layer. The alloy layer acts as a stress buffer layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334007

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 1	7135-5E		
1/14	D	9174-5E		

審査請求 有 請求項の数4(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-133551

(22) 出願日 平成3年(1991)5月9日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 吉本 幸一郎

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社セラミックス研究所
内

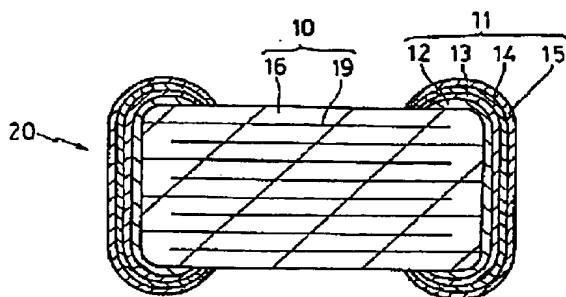
(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【目的】 はんだ耐熱性及びはんだ濡れ性を具備しつつ、コンデンサが熱的衝撃又は機械的衝撃を受けても誘電体内にクラックを生じず、結果として各種特性に優れた信頼性の高いセラミックコンデンサを得る。

【構成】 セラミック素体10と、このセラミック素体の外面に形成され金属と無機結合材により構成された焼付け電極層12を含む外部電極11とを備えたセラミックコンデンサに関し、焼付け電極層の表面にPbを主成分としSn, Ag, Inを少なくとも1種含む合金層13とNiめっき層14とSn又はSn/Pbめっき層15がこの順に形成される。合金層が応力緩衝層として作用する。



- | | |
|------------|---------------|
| 10 セラミック素体 | 15 Sn/Pbめっき層 |
| 11 外部電極 | 18 セラミック誘電体 |
| 12 焼付け電極層 | 19 内部電極 |
| 13 合金層 | 20 セラミックコンデンサ |
| 14 Niめっき層 | |

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック素体(10)と、前記セラミック素体(10)の外面に形成され金属と無機結合材により構成された焼付け電極層(12)を含む外部電極(11)とを備えたセラミックコンデンサにおいて、前記焼付け電極層(12)の表面にPbを主成分としSn、Ag、Inを少なくとも1種含む合金層(13)とNiめっき層(14)とSn又はSn/Pbめっき層(15)がこの順に形成されたことを特徴とするセラミックコンデンサ。

【請求項2】 合金層(13)の厚みが3~50 μ mの範囲にあり、Niめっき層(14)の厚みが1~5 μ mの範囲にあり、Sn又はSn/Pbめっき層(15)の厚みが3~30 μ mの範囲にある請求項1記載のセラミックコンデンサ。

【請求項3】 合金層(13)がめっき法により形成された請求項1記載のセラミックコンデンサ。

【請求項4】 合金層(13)がディッピング法により形成された請求項1記載のセラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼付け電極層の表面に複数の層が形成された外部電極を有するセラミックコンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セラミックコンデンサの中で積層セラミックコンデンサは、内部電極とセラミック誘電体とを交互に積層することにより複数の内部電極同士が対向するセラミック素体を形成し、このセラミック素体の外面に内部電極に電気的に接続する外部電極を形成することにより作られる。この外部電極はセラミック素体の外面に取り出された内部電極を覆うように金属と無機結合材を含むペーストを塗布して焼付けて形成された焼付け電極層を有する。このコンデンサが表面実装用のチップ型積層セラミックコンデンサである場合には、回路基板に搭載したときに、その外部電極が直接基板にはんだ付けされるため、従来より焼付け電極層を下地電極としてこの表面にNi、Cu、Sn及びSn/Pbのうち少なくとも1種で形成されためっき層を有するセラミックコンデンサが提案されている(特開平2-150007)。上記コンデンサは、電解又は無電解めっき法により形成されためっき層の存在で、焼付け電極層の耐熱性が高まっ

【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】 しかし、一般的に電解析出したNiめっき膜は析出時に引張り応力が発生するため、コンデンサの特性、特に耐熱衝撃性に影響を及ぼす。コンデンサが大型化するとこの影響は大きくなり、例えば室温から予熱せずに300℃以上のはんだ槽に浸漬し上げると、図3に示すように外部電極1の内側のセラミック素体6の誘電体部分にクラック7が発生し易い。そしてクラックが発生すると耐湿性が低下してクラックから水分が浸入しコンデンサとしての絶縁抵抗が劣化する不具合があった。また、図4に示すようにこのコンデンサをチップ型セラミックコンデンサとして、回路基板8の表面にはんだ付け9により実装し、例えば-50℃程度から室温を経由して+150℃程度まで昇温し、反対に降温させる温度サイクル試験を行った場合には、高い熱応力からクラック7が成長して外部電極1の部分が折損するか、或いはコンデンサの絶縁抵抗が劣化する問題点があった。

【0004】 これらの問題を解決するために、Niめっき時のめっき浴組成、めっき条件等が詳しく検討されているが、その手法を用いても大型のコンデンサでは必ずしも十分ではなく、はんだ付け時や急熱、急冷が起きる環境下での信頼性の点で未だ改善すべき余地が残されていた。また、焼付け電極層の表面にCuめっき層とSn又はSn/Pbめっき層の2つのめっき層をこの順に形成した場合には、Niめっき層を形成したことによる上記問題点は解消される反面、CuはNiより耐熱性に劣るため、焼付け電極層の耐熱性を十分に向上できずはんだによる電極食われが生じる欠点があった。更に、基板実装後に基板がたわんだり振動が加えられた場合には、Niめっき層又はCuめっき層のたわみによる応力緩和に乏しいため、同様にクラックが生じたり或いはクラックが成長して、容量が低下し或いは絶縁不良となる問題点があった。

【0005】 本発明の目的は、外部電極が熱的衝撃や機械的衝撃を受けたときに、その応力を緩和して外部電極が覆っている誘電体部分にクラックを発生させることがない、信頼性の高いセラミックコンデンサを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、焼付け電極層の表面にめっき層を2層設けた従来のコンデンサの問題点をこれらのめっき層と焼付け電極層の間に応力緩和層を設けることによって解決し、本発明に到達した。上記目的を達成するために、図1に示すように本発明は、セラミック素体10と、このセラミック素体10の外面に形成され金属と無機結合材により構成された焼付け電極層12を含む外部電極11とを備えたセラミックコンデンサの改良である。その特徴ある構成は、焼付け電極層12の表面にPbを主成分としSn、Ag、Inを少なくとも1種含む合金層13とNiめっき層14とSn

3

又はSn/Pbめっき層15がこの順に形成されたことにある。

【0007】以下、本発明を詳述する。本発明のセラミックコンデンサには、積層コンデンサのみならず単層コンデンサをも含む。積層コンデンサは、内部電極とセラミック誘電体とを交互に積層することにより複数の内部電極同士が対向するセラミック素体を形成し、このセラミック素体の外面に内部電極に電気的に接続する外部電極を形成することにより作られる。このセラミック誘電体には、鉛ペロプスカイト系、チタン酸バリウム系等の誘電体を用いられ、内部電極にはPd, Pt, Ag/Pd等の貴金属、或いはNi, Fe, Co, Cu等の卑金属が用いられる。

【0008】また外部電極は、Ag, Pd, Pt等の貴金属粉末又はNi, Al, Cu等の卑金属粉末に無機結合材を加えたペーストをセラミック素体の外面に塗布して焼付けた焼付け電極層を備える。この電極層の表面には、内層である第1層のPbを主成分とする合金層と、中間層である第2層のNiめっき層と、外層である第3層のSn又はSn/Pbめっき層が形成される。第2層及び第3層のめっき層は、従来のコンデンサと同様に、はんだによる電極食われを防止し、はんだ濡れ性を確保するためにそれぞれ設けられる。本発明の特徴ある点は、焼付け電極層と第2層のNiめっき層の間に設けられた第1層（内層）の合金層にある。この合金はPbを主成分とし、その他Sn, Ag, Inを少なくとも1種含む。この合金はNi又は焼付け電極層のAg, Pd, Pt等の金属と比較して柔軟性があり、室温でも応力を受けると容易に塑性変形し、はんだ付け時に溶融しない高い融点を有する。

【0009】一般に、合金系によってはある温度で合金全体が同時に溶融せずに、一部が溶融して固体と液体が共存する場合があり、この場合加熱温度を更に上昇させると全体が溶融する。ここでは、最初に液相が生成する温度を固相線温度、全体が溶融する温度を液相線温度と呼ぶ。また固相線温度と液相線温度が一致している合金組成を共晶組成といい、この場合加熱していくと全体が同時に溶融する。本発明の合金層を構成する合金は共晶組成であっても、そうでなくてもよい。共晶組成でない場合には、合金がはんだ付け時に溶融しないようにその固相線温度は280℃以上が好ましい。

【0010】以下、合金の組成による特徴を述べる。

(a) Pb/Sn合金系

この合金系では、Pb90重量%/Sn10重量%~Pb100重量%/Sn0重量%のPbを多く含む組成が本発明の目的に適合する。この合金系は280℃以上の固相線温度を有し、低温で柔軟性がある。共晶組成を得るためにAgを1~5重量%程度添加することもあるが、必須ではない。上記範囲外であるPb90重量%/Sn10重量%~Pb0重量%/Sn100重量%の組

4

成では固相線温度が183℃~270℃であり、本発明の目的に適合しない。

(b) Sn/Ag合金系

Pbを含まないこの合金系では、Sn100重量%/Ag0重量%~Sn30重量%/Ag70重量%の組成範囲で固相線温度は221℃であり、本発明の目的に適合しない。またAgの多い組成では、極めて脆弱なAg-Sn組成の金属間化合物を生成し易く、応力緩和の目的とは正反対の効果をもたらすため、この組成は不適当である。

(c) Pb/Ag合金系

Snを含まないこの合金系では、ほぼ全域で固相線温度は304℃であり、特にPbの多い組成では柔軟性も持ち合せているので、好適である。

(d) Pb/In合金系

この合金系では、Pb100重量%/In0重量%~Pb90重量%/In10重量%のPbを多く含む組成が固相線温度が300℃以上である。またこの合金系は非常に柔軟であり、好適である。

【0011】上記(a)~(d)から、本発明の目的に適合する組成は、Pbを主成分とし、それに少量のSn, Ag, Inを含む。Snを少量添加すると、焼付け電極層の主成分であるAgに対する合金の濡れ性が大きく向上するようになり好ましい。またコスト面ではPbが最も安価で、Sn, In, Agの順に高価になる。以上のことから、実用的な合金としては、Pb93.5重量%/Sn5重量%/Ag1.5重量%（共晶組成、溶融温度296℃）、Pb92.5重量%/In5重量%/Ag2.5重量%（固相線温度304℃）等の組成のものが有用である。

【0012】本発明の合金層は、焼付け電極層の表面に3~50μmの厚みで形成され、この合金層の上にNiめっき層が1~5μmの厚みで形成され、更にこのNiめっき層の上にSn又はSn/Pbめっき層が3~30μmの厚みで形成される。合金層の形成方法としては、他の2つのめっき層と同様に無電解及び電解めっき等を公知のめっき浴を用いてバレルめっきで行う方法、又は溶融させた合金へセラミック素体の外面を浸漬させるディッピング法が挙げられる。コンデンサが小型の場合には、めっき法が適している。また合金層の厚みを大きくするためには、ディッピング法が適している。

【0013】

【作用】焼付け電極層の表面に上記組成の合金層を形成し、その上にNiめっき層を設けることにより、Niの電解析出に伴う応力が合金層の塑性変形で緩和される。また上記組成の合金層を上記範囲の厚みに形成すれば、回路基板に実装した後のたわみによる応力もこの合金層の塑性変形で緩和される。更に-50℃程度から150℃程度の急激な温度変化による応力も上記組成の合金層を設けることにより、緩和される。またははんだ付け時に

はNiめっき層が焼付け電極層の電極食われを防止し、Sn又はSn/Pbめっき層が外部電極のはんだ濡れ性を高めて合金及びNiの酸化を防止する。

【0014】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、焼付け電極層の表面にPbを主成分としSn、Ag、Inを少なくとも1種含む合金層とNiめっき層とSn又はSn/Pbめっき層をこの順で形成することにより、はんだ耐熱性及びはんだ濡れ性を具備しつつ、コンデンサが熱的衝撃又は機械的衝撃を受けても誘電体内にクラックを生じず、結果として各種特性に優れた信頼性の高いセラミックコンデンサが得られる。また、本発明は、めっき膜の構造や組成を工夫することによってその目的を達成しているため、従来のコンデンサ材料、焼付け電極材料、製造装置をそのまま利用することができる。このため、本発明の実施により新たな不具合が生じることがなく、また製造条件も僅かに変更するだけで、低コストで高性能のコンデンサが得られる。

【0015】

【実施例】次に本発明の実施例を図面に基づいて比較例とともに詳しく説明する。

＜実施例1＞この例ではセラミックコンデンサとして、定格電圧500Vで静電容量 2.2 ± 0.1 nFのJIS-R特性を有する長さ3.2mm、幅1.6mm、厚さ1.0mmのチップ型積層セラミックコンデンサ（品番C30R2H222K、三菱マテリアル(株)製）を用いた。図1に示すように、積層セラミックチップコンデンサ20は、鉛ペロブスカイト系のセラミック素体10と、このセラミック素体10の外面に外部電極11を備える。セラミック素体10はAg/Pdの内部電極19が形成されたセラミック誘電体16を複数枚積層し、これを焼成することにより形成した。外部電極11は、焼付け電極層12と、Pbを主成分とする合金層13と、Niめっき層14と、Sn/Pbめっき層15により構成される。焼付け電極層12は耐めっき液性を有する無機結合材を含んだAgペーストをセラミック素体10の外面に塗布し、180℃で15分間乾燥した後、最高温度750℃で焼付けて形成した。Agペーストはペースト100重量%とするとき、Ag粉末75重量%と、このAg粉末に対して8重量%の無機結合材を含む。

【0016】この例では、合金層はPb/Snの合金層であって、この層もめっき法により形成した。3つの層13～15のめっき条件を次に述べる。

① Pb/Snめっき（内層）

浴組成は、鉛（Pb）が15g/L、錫（Sn）が4g/Lであって、浴のpHを4.5、浴の温度を25℃にした。この浴を用いて電解バレルめっき法で電極層12の表面に 30 ± 5 μm厚のPb90重量%/Sn10重量%の合金層13を形成した。

② Niめっき（中間層）

浴組成は、スルファミン酸ニッケル Ni (NH_2SO_3): $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 120g/Lであって、浴のpHを4.0、浴の温度を50℃にした。この浴を用いて電解バレルめっき法で合金層13の表面に 1.5 ± 0.3 μm厚のNiめっき層14を形成した。

③ Sn/Pbめっき（外層）

浴組成は、錫（Sn）が15g/L、鉛（Pb）が6g/Lであって、浴のpHを4.5、浴の温度を25℃にした。この浴を用いて電解バレルめっき法でNiめっき層14の表面に 1.5 ± 2 μm厚のSn/Pbめっき層15を形成した。

【0017】＜実施例2＞セラミックコンデンサとして、定格電圧500Vで静電容量 6.8 ± 0.2 nFのJIS-R特性を有する長さ3.2mm、幅2.5mm、厚さ1.2mmのチップ型積層セラミックコンデンサ（品番C40R2H682K、三菱マテリアル(株)製）を用いた。外部電極11は実施例1と同様にして形成した。

＜実施例3＞セラミックコンデンサとして、定格電圧500Vで静電容量 47.5 ± 0.3 nFのJIS-R特性を有する長さ4.5mm、幅3.3mm、厚さ1.4mmのチップ型積層セラミックコンデンサ（品番C70R2H473K、三菱マテリアル(株)製）を用いた。外部電極11は実施例1と同様にして形成した。

【0018】＜比較例1＞①のPb/Snめっき層を形成しない以外は実施例1と同様にして焼付け電極層の表面に 1.5 ± 0.5 μm厚のNi層と 1.5 ± 2 μm厚のSn/Pb層からなる2層構造のめっき層を形成した。

＜比較例2＞①のPb/Snめっき層を形成しない以外は実施例2と同様にして焼付け電極層の表面に 1.5 ± 0.5 μm厚のNi層と 1.5 ± 2 μm厚のSn/Pb層からなる2層構造のめっき層を形成した。

＜比較例3＞①のPb/Snめっき層を形成しない以外は実施例3と同様にして焼付け電極層の表面に 1.5 ± 0.5 μm厚のNi層と 1.5 ± 2 μm厚のSn/Pb層からなる2層構造のめっき層を形成した。

【0019】＜試験方法＞上記実施例1～3及び比較例1～3で作製したチップ型積層セラミックコンデンサに対して、熱衝撃試験、温度サイクル試験及び限界たわみ試験を行った。括弧内の数値nは試験した試料数である。

(a) 熱衝撃試験 (n=100)

図2に示すように室温におかれた試料となるチップコンデンサ20を1個ずつピンセット21でコンデンサの幅の狭い面が上下面となるようにつかみ、これを予熱をせずに250℃、270℃、300℃、350℃、400℃のSn63重量%/Pb37重量%の共晶はんだ槽にそれぞれ3秒間浸漬した後、引上げ、空気中で放冷する。この試料の外観を光学顕微鏡で検査し、クラック発生の有無を調べた。またクラック発生のない試料につい

ては絶縁抵抗を調べ、クラック発生があった試料数と絶縁抵抗が劣化した試料数を合計して不良数とした。

【0020】(b) 温度サイクル試験 (n=30)

厚さ0.635mmのアルミナ基板に試料となるチップコンデンサを千住金属(株)製のはんだペーストSPT-55-2062を用いて温度230℃でリフローはんだ付けした。気相式温度衝撃試験機を用いて、はんだ付けした試料を-55℃で30分間維持しそこから昇温して室温で3分間維持し、更に昇温して125℃で30分間維持した後、維持時間を同一にして反対に降温させるサイクル試験を25, 50, 100, 150, 200サイクルそれぞれ行った。上記(a)の熱衝撃試験と同様にし*

*て不良数を数えた。

(c) 限界たわみ試験 (n=5)

厚み1.6mm、幅40mmのガラスエポキシ基板に試料となるコンデンサをリフローはんだ付けして実装した後、この基板をスパン90mmの支持台に載せた。強度試験機を用いて基板のスパン中心部分に荷重を10mm/分の速度で加え、コンデンサの容量が10%以上低下したときの限界たわみ量を測定した。上記(a)~(c)の結果を表1に示す。表中、熱衝撃試験及び温度サイクル試験の致値は不良個数を示す。

【0021】

【表1】

試験内容		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
熱衝撃	250℃	0	0	0	0	0	0
	270℃	0	0	0	0	0	5
	300℃	0	0	0	4	0	12
	350℃	0	2	0	9	2	35
	400℃	0	8	0	55	12	99
温度サイクル	25サイクル	0	0	0	0	0	0
	50サイクル	0	0	0	0	0	0
	100サイクル	0	2	0	5	0	4
	150サイクル	0	7	0	12	0	9
	200サイクル	0	18	0	25	0	27
限界たわみ	平均(mm)	3.0	2.2	3.2	2.5	3.1	1.9
	最大(mm)	3.2	2.5	3.3	2.8	3.4	2.2
	最小(mm)	2.7	1.4	3.0	2.2	2.9	1.4

【0022】<試験結果と評価>表1より、熱衝撃試験では、比較例1においてはんだ温度350℃以上で、また比較例2においてはんだ温度300℃以上でそれぞれクラックの発生、容量の低下、又は絶縁抵抗の劣化した不良品があった。これに対して実施例1及び実施例2ではんだ温度400℃でもこうした不良品は0個であった。また比較例3ではんだ温度270℃で不良品が発生し始めたのに対して、実施例3では350℃を越えるとはじめて不良品が発生した。温度サイクル試験では、比較例1~3がともに100サイクル以上になると不良品が発生するのに対して、実施例1~3は200サイクル行っても不良品は0個であった。限界たわみ試験では、比較例1~3に比べて実施例1~3の方が限界たわみ量が全て大きかった。これにより合金層の応力緩和効果が顕著に現れていることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例セラミックコンデンサの断面図。

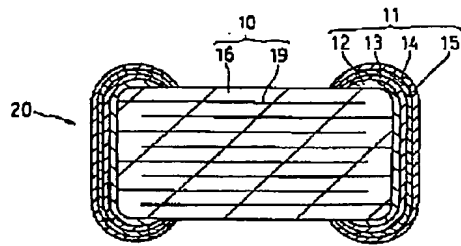
【図2】その熱衝撃試験を行うときの試料の取扱い状況を示す斜視図。

【図3】従来例セラミックコンデンサの熱衝撃に起因したクラック発生状況を示す断面図。

【図4】図3のコンデンサを基板にはんだ付けして更にクラックが成長した状況を示す断面図。

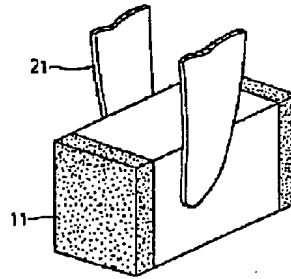
- 10 セラミック素体
- 11 外部電極
- 12 焼付け電極層
- 13 合金層
- 14 Niめっき層
- 15 Sn/Pbめっき層
- 16 セラミック誘電体
- 19 内部電極
- 20 セラミックコンデンサ

【図1】

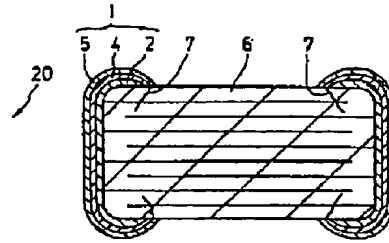


- | | |
|------------|---------------|
| 10 セラミック基板 | 15 Sn/Pbめっき層 |
| 11 外部電極 | 16 セラミック誘電体 |
| 12 焼付け電極層 | 18 内部電極 |
| 13 合金層 | 20 セラミックコンデンサ |
| 14 Niめっき層 | |

【図2】



【図3】



【図4】

